



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

УТВЕРЖДАЮ

Ректор

Шевчик А.Н. Шевчик
« 25 » *Июль* 2022 г.



ПРОГРАММА
вступительных испытаний для приема на обучение по программе
подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

По дисциплине

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Научная специальность

1.4.15 – Химия твердого тела

Санкт-Петербург

2022

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация	3
1. Рекомендуемая структура экзамена.....	3
2. Разделы дисциплины, рассматриваемые в ходе экзамена.....	3
3. Вопросы для подготовки к экзамену.....	8
4. Литература.....	13
5. Методические указания по подготовке к вступительному экзамену.....	14

Аннотация

Программа предназначена для подготовки к сдаче вступительного экзамена в аспирантуру СПбГТИ(ТУ) по научной специальности 1.4.15 Химия твердого тела. Материал тем основан на основных разделах из областей химии и материаловедения, которые были изучены в бакалавриате и магистратуре соответствующих специальностей.

1 Рекомендуемая структура экзамена

1.1 Письменный ответ на три вопроса из списка экзаменационных вопросов.

1.2 Беседа с членами приемной комиссии по этим вопросам и вопросам, связанным со специальностью и будущим научным исследованием.

2 Разделы дисциплины, рассматриваемые в ходе экзамена

2.1 Химическая связь и структура твердых веществ

2.1.1 Взаимосвязь состав-строение-свойство. Типы межатомных связей и классификация твердых веществ. Ионная связь и ионные кристаллы. Энергия связи и полная энергия кристалла. Кристаллографическое и кристаллохимическое описание твердых тел. Типы кристаллических решеток. Эффективный радиус. Полиморфизм. Изоморфизм. Геометрия ковалентных кристаллов. Трехмерные и двумерные структуры. Структура алмаза. Силикаты - кристаллы с кремнекислородным скелетом. Металлы. Некоторые теории металлической связи. Основные структуры металлов. Кристаллы с промежуточным характером связи, их особые свойства. Некристаллические твердые тела. Характеристики некристаллических веществ. Стеклообразование. Строение стекла.

2.1.2 Невалентные силы сцепления в твердых телах. Ван-дер-ваальсовское взаимодействие и основные типы структур с Ван-дер-ваальсовским взаимодействием.

2.1.3 Твердые растворы. Условия образования твердых растворов (рентгенография порошков, определение плотности, определение температур фазовых переходов). Твердые растворы замещения. Твердые растворы внедрения. Другие механизмы образования твердых растворов.

2.2 Электронные свойства твердых тел

2.2.1 Квантово-химическое описание твердого тела. Особенности образования связи в молекуле и в твердом теле. Образование энергетических

зон в диэлектриках (на примере NaCl) и полупроводниках (на примере кремния) с точки зрения химической связи (ММО). Классификация твердых тел с точки зрения зонной теории.

2.2.2 Зонные и кластерные методы квантовой химии твердого тела. Классификация, области применения. Современные квантово-химические методы описания природы химической связи в конденсированных веществах.

2.3 Дефекты в твердом теле

Общие представления о дефектах в кристаллах. Электронные дефекты. Атомные дефекты: точечные дефекты, примесные точечные дефекты. Заряженные и незаряженные дефекты. Дислокационные (линейные) дефекты. Макроскопические дефекты. Виды объемных дефектов: трещины, поры и др. Нестехиометрия и дефекты. Описание дефектообразования с помощью квазихимических реакций. Поверхность как дефект в строении твердого тела.

2.4 Диффузия и ионная проводимость твердых тел

Диффузия. Объемная и поверхностная диффузия. Законы Фика. Коэффициент диффузии. Механизм диффузии: вакансионный, междоузельный и эстафетный. Диффузия при облучении. Ионная проводимость твердых веществ и материалов.

2.5 Структурные (фазовые) превращения в твердом теле

Фазовые превращения (переходы) в кристаллических твердых телах. Фазовые диаграммы. Классификация фазовых превращений на основе изменения термодинамических свойств. Переходы первого и второго рода. Кинетика фазовых переходов. Зародышеобразование. Гомогенное и гетерогенное образование зародышей новой фазы. Энергия образования критического зародыша.

2.6 Поверхность твердых тел

Соотношение объем-поверхность для твердого тела. Структурные элементы поверхности кристаллов: молекулярно-гладкие и молекулярно-шероховатые грани, ступени роста, вершины и ребра кристаллов. Структура приповерхностной зоны кристалла, межатомные расстояния в ней. Поверхностный потенциал и двойной электрический слой на поверхности кристаллов. Поверхностная локализация электронов. Поверхность аморфных твердых тел. Физическая адсорбция. Хемосорбция. Поверхностная диффузия. Явление смачивания и

растекания. Роль дисперсности в свойствах твердого вещества. Минимальные размеры частиц индивидуального твердого соединения.

2.7 Химические реакции твердых химических соединений

2.7.1 Два типа гетерогенных реакций твердых химических соединений. Реакции с разрушением кристаллической решетки (остова). Реакции функциональных групп - поверхностные химические реакции. Общие закономерности гетерогенных реакций с разрушением остова. Кинетические характеристики процессов превращения твердых тел. Методы экспериментального исследования кинетики гетерогенных реакций. Типы гетерогенных реакций: реакции, для которых характерно постепенное падение скорости процесса и топохимические реакции. Топохимические гетерогенные реакции. Зародышеобразование. Кинетика образования зародышей (ядер) фаз твердых продуктов. Диффузионный и кинетический пределы протекания гетерогенных реакций. Реакции с участием только твердых фаз (твердофазные реакции). Классификация. Экспериментальное изучение твердофазных реакций. Кинетика твердофазных реакций. Транспортные реакции.

2.7.2 Факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел. Примеси. Дефекты структуры. Облучение. Фотографический процесс. Поверхностные химические реакции. Влияние химического состава поверхности на реакционную способность твердых веществ.

2.8 Методы направленного синтеза твердых веществ и материалов

2.8.1 Переход вещества в твердую фазу. Условия образования твердых атомных соединений. Устойчивость твердого тела. Термодинамические условия синтеза твердых веществ. Процессы осаждения. Жидкофазное осаждение гидроксидов. Газофазное осаждение. Теоретические основы. Механизм конденсации вещества. Гетерогенное образование зародышей. Термодинамическая и статическая теория зародышеобразования. Эпитаксиальный рост пленок. Механизм роста кристаллов. Выращивание монокристаллов из расплава, раствора, газовой фазы (обзор методов). Получение пленок испарением.

2.8.2 Химические методы осаждения. Газотранспортные реакции. Жидкофазная эпитаксия. Методы прецизионного, организуемого синтеза. Метод молекулярного наслаивания. Молекулярная эпитаксия. Планарная технология. Атомная послойная эпитаксия. Молекулярно-лучевая эпитаксия. Наноструктуры. Квантовые размерные ограничения. Квантовые эффекты.

2.9 Методы исследования свойств веществ и материалов

Дифракционные методы. Рентгенография порошков. Электронография. Нейтронография. Микроскопические методы. Спектральные методы. Оптическая спектроскопия. ИК-, УФ-, КР- спектры. Радиоспектроскопические методы исследования (ЯМР, ЭПР, ЯКР). Электронная спектроскопия. ЭСХА, РФС, УФС, Оже-спектроскопия.

2.10 Химия материалов

2.10.1 Роль химии в науке о материалах. Химический индивид, вещество, материал. Классификация материалов по составу, структуре, свойствам. Химические соединения постоянного и переменного состава. Дальтониды, бертоллиды, мнимые соединения.

2.10.2 Методы очистки и их классификация. Кристаллизационная очистка. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения. Метод направленной кристаллизации. Зонная плавка и распределение примесей.

2.10.3 Классификация полупроводниковых материалов. Элементарные полупроводники. Германий и кремний. Физико-химические основы получения германия и кремния. Их основные свойства и применение.

2.10.4 Полупроводниковые соединения A^2B^5 . Кристаллохимические особенности этих соединений. Фазовые диаграммы. Взаимосвязь характера связи и основных свойств этих соединений.

2.10.5 Полупроводниковые соединения A^2B^6 , природа связи в этих соединений Структура и основные свойства этих соединений. Сульфид цинка, его свойства и применение. Полупроводниковые сверхрешетки.

2.10.6 Поликристаллические и многофазные материалы. Примеры. Спекание дисперсной смеси. Рост зерен, фазовый состав материалов. Диаграммы состояния. Композиционные материалы. Свойства материалов. Электрические свойства. Магнитные свойства. Сверхпроводимость

2.10.7 Композиционные материалы, их классификация. Химические и физические свойства компонентов композиционных материалов.

2.11 Оборудование в технологии твердых веществ и материалов

2.11.1 Типовые процессы химической технологии, их место в технологии твердофазных материалов. Химические реакторы, их классификация. Высокотемпературные процессы (плазмохимия, пирогенные синтезы).

2.11.2 Высокодисперсные оксиды кремния, титана, алюминия, циркония. Технология получения. Сырьевая база. Методы исследования качества конечного продукта. Жидкофазное и газофазное модифицирование: особенности аппаратурно-технического оформления.

2.11.3 Математическое моделирование химико-технологических процессов и материалов. Кинетические модели гетерогенных реакций. Оптимизация химико-технологических процессов.

3 Вопросы для подготовки к экзамену

1. Роль твердых веществ в науке и технике.
2. История развития представлений в области химии твердого тела.
3. Химия твердого тела, как одна из научных основ науки о материалах.
4. Взаимосвязь состав-строение-свойство.
5. Типы межатомных связей и классификация твердых веществ.
6. Ионная связь и ионные кристаллы.
7. Энергия связи и полная энергия кристалла.
8. Кристаллографическое и кристаллохимическое описание твердых тел.
9. Типы кристаллических решеток.
10. Полиморфизм и изоморфные превращения.
11. Геометрия ковалентных кристаллов.
12. Трехмерные и двухмерные структуры.
13. Структура алмаза.
14. Силикаты - кристаллы с кремнекислородным скелетом.
15. Металлы. Некоторые теории металлической связи. Основные структуры металлов.
16. Кристаллы с промежуточным характером связи, их особые свойства.
17. Некристаллические твердые тела. Характеристики некристаллических веществ.
18. Стеклообразование. Строение стекла.
19. Невалентные силы сцепления в твердых телах. Ван-дер-ваальсовское взаимодействие и основные типы структур с Ван-дер-ваальсовским взаимодействием.
20. Твердые растворы. Условия образования твердых растворов (рентгенография порошков, определение плотности, определение температур фазовых переходов). Твердые растворы замещения. Твердые растворы внедрения. Другие механизмы образования твердых растворов.
21. Квантово-химическое описание твердого тела. Особенности образования связи в молекуле и в твердом теле. Образование энергетических зон в диэлектриках (на примере NaCl) и полупроводниках (на примере кремния) с точки зрения химической связи (ММО).
22. Классификация твердых тел с точки зрения зонной теории. Зонные и кластерные методы квантовой химии твердого тела.

23. Современные квантово-химические методы описания природы химической связи в конденсированных веществах.
24. Общие представления о дефектах в кристаллах. Электронные дефекты. Атомные дефекты: точечные дефекты, примесные точечные дефекты. Заряженные и незаряженные дефекты.
25. Дислокационные (линейные) дефекты. Макроскопические дефекты. Виды объемных дефектов: трещины, поры и др.
26. Нестехиометрия и дефекты. Описание дефектообразования с помощью квазихимических реакций.
27. Поверхность как дефект в строении твердого тела.
28. Диффузия. Объемная и поверхностная диффузия. Законы Фика. Коэффициент диффузии. Механизм диффузии: вакансионный, междоузельный и эстафетный. Диффузия при облучении.
29. Ионная проводимость твердых веществ и материалов.
30. Фазовые превращения (переходы) в кристаллических твердых телах. Фазовые диаграммы.
31. Классификация фазовых превращений на основе изменения термодинамических свойств. Переходы первого и второго рода. Кинетика фазовых переходов.
32. Зародышеобразование. Гомогенное и гетерогенное образование зародышей новой фазы. Энергия образования критического зародыша.
33. Соотношение объем-поверхность для твердого тела.
34. Структурные элементы поверхности кристаллов: молекулярно-гладкие и молекулярно-шероховатые грани, ступени роста, вершины и ребра кристаллов.
35. Структура приповерхностной зоны кристалла, межатомные расстояния в ней.
36. Поверхностный потенциал и двойной электрический слой на поверхности кристаллов. Поверхностная локализация электронов. Поверхность аморфных твердых тел.
37. Физическая адсорбция. Хемосорбция. Поверхностная диффузия. Явление смачивания и растекания.
38. Роль дисперсности в свойствах твердого вещества.
39. Минимальные размеры частиц индивидуального твердого соединения.

40. Два типа гетерогенных реакций твердых химических соединений. Реакции с разрушением кристаллической решетки (остова). Реакции функциональных групп - поверхностные химические реакции.
41. Общие закономерности гетерогенных реакций с разрушением остова. Кинетические характеристики процессов превращения твердых тел.
42. Методы экспериментального расследования кинетики гетерогенных реакций.
43. Типы гетерогенных реакций: реакции, для которых характерно постепенное падение скорости процесса и топохимические реакции.
44. Зародышеобразование. Кинетика образования зародышей (ядер) фаз твердых продуктов. Диффузионный и кинетический пределы протекания гетерогенных реакций.
45. Применение уравнений топохимических реакций для анализа экспериментальных данных.
46. Реакции с участием только твердых фаз (твердофазные реакции). Классификация. Экспериментальное изучение твердофазных реакций. Кинетика твердофазных реакций.
47. Транспортные реакции.
48. Факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел.
49. Поверхностные химические реакции. Влияние химического состава поверхности на реакционную способность твердых веществ.
50. Переход вещества в твердую фазу. Условия образования твердых атомных соединений. Устойчивость твердого тела.
51. Термодинамические условия синтеза твердых веществ.
52. Процессы осаждения. Жидкофазное осаждение гидроксидов. Теоретические основы. Примеры.
53. Газофазное осаждение. Теоретические основы. Примеры.
54. Механизм конденсации вещества. Гетерогенное образование зародышей. Термодинамическая и статическая теория зародышеобразования.
55. Эпитаксиальный рост пленок. Некоторые теории эпитаксиального роста.
56. Механизм роста кристаллов. Выращивание монокристаллов из расплава, раствора, газовой фазы (обзор методов).
57. Особенности получения кристаллов разлагающихся веществ.
58. Получение пленок испарением.
59. Химические методы осаждения.
60. Газотранспортные реакции.

61. Метод молекулярного наслаивания.
62. Наноструктуры. Квантовые размерные ограничения. Квантовые эффекты.
63. Дифракционные методы исследования твердых тел (рентгенография порошков, электронография, нейтронография).
64. Спектральные методы изучения твердых тел (электронная, ИК-, УФ-, КР-спектроскопии).
65. Радиоспектроскопические методы исследования (ЯМР, ЭПР, ЯКР).
66. Электронная спектроскопия (ЭСХА, РФС, УФС, Оже-спектроскопия).
67. Классификация материалов по составу, структуре, свойствам.
68. Химические соединения постоянного и переменного состава. Дальтониды, бертоллиды, мнимые соединения.
69. Методы очистки и их классификация. Кристаллизационная очистка. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения. Метод направленной кристаллизации. Зонная плавка и распределение примесей.
70. Классификация полупроводниковых материалов. Элементарные полупроводники. Германий и кремний. Физико-химические основы получения германия и кремния. Их основные свойства и применение.
71. Полупроводниковые соединения A^2B^5 . Кристаллохимические особенности этих соединений. Фазовые диаграммы. Взаимосвязь характера связи и основных свойств этих соединений. Арсенид галлия, его свойства и применение.
72. Полупроводниковые соединения A^2B^6 , природа связи в этих соединений. Структура и основные свойства этих соединений. Сульфид цинка, его свойства и применение.
73. Полупроводниковые сверхрешетки.
74. Поликристаллические и многофазные материалы. Примеры.
75. Спекание дисперсной смеси. Рост зерен, фазовый состав материалов. Диаграммы состояния.
76. Свойства материалов. Электрические свойства. Магнитные свойства. Сверхпроводимость. Оптические свойства. Механические свойства.
77. Композиционные материалы, их классификация. Химические и физические свойства компонентов композиционных материалов.
78. Типовые процессы химической технологии, их место в технологии твердофазных материалов.
79. Химические реакторы, их классификация.

80. Высокотемпературные процессы (плазмохимия, пирогенные синтезы).
81. Высокодисперсные оксиды кремния, титана, алюминия, циркония.
Технология получения. Сырьевая база.
82. Жидкофазное и газофазное модифицирование: особенности аппаратурно-технического оформления.
83. Математическое моделирование химико-технологических процессов и материалов.
84. Методы кибернетики в применении к химико-технологическим процессам и системам.
85. Оптимизация химико-технологических процессов.

4. Рекомендуемая литература

а) печатные издания

1. Барановский, В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие / В.И. Барановский. - Москва: Academia, 2008. - 383 с. - ISBN 978-5-7695-3961-9
2. Ермаков, А.И. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие для вузов / А.И. Ермаков. - Москва: Юрайт, 2010.– 555 с. - ISBN 978-5-9916-0587-8
3. Матухин, В.Л. Физика твердого тела: Учебное пособие / В.Л.Матухин, В.Л.Ермаков. – Санкт-Петербург; Москва; Краснодар: Лань, 2010. - 218 с. - ISBN 978-5-8114-0923-5
4. Суздаев, И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П.Суздаев. – Изд. 2-е испр. – Москва: Книжный дом «ЛИБРОМ», 2009. – 592 с. - ISBN 978-5-397-00217-2
5. Химическая диагностика материалов / В.Г.Корсаков, М.М.Сычев, С.В.Мякин, Л.Б. Сватовская. – Санкт-Петербург: ПГУПС, 2010. - 224 с. - ISBN 978-5-7641-0254-2

б) электронные издания

1. Артемов, А.В. Физическая химия: учебник для учреждений высшего профессионального образования / А. В. Артемов - Электрон. текстовые дан. - М. : Академия, 2013. - 288 с.- ISBN 978-5-7695-9550-9 // СПбГТИ(ТУ). Электронная библиотека. - URL: <https://technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 01.02.2022). - Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.
2. Каллистер, У. Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / У. Д. Каллистер, Д. Дж. Ретвич; пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. - СПб. : НОТ, 2011. - 895 с.- ISBN 978-5-91703-022-7 //Лань: электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 01.02.2022). - Режим доступа: по подписке.
3. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия: учеб.пособие для вузов / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – СПб.: Лань, 2012. – 464 с. -ISBN 978-5-8114-1402-4//Лань: электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 01.02.2022). - Режим доступа: по подписке.
4. Горшков, В. И. Основы физической химии: учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2021. – 407 с.- ISBN 978-5-906828-87-3//Лань: электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 01.02.2022). - Режим доступа: по подписке.
5. Барановский, В. И. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие / В. И. Барановский. - М.: Краснодар : Лань, 2019. - 428 с. - ISBN 978-5-8114-3961-4// Лань: электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 01.02.2022). - Режим доступа: по подписке.

5. Методические указания по подготовке к вступительному экзамену

При подготовке к вступительному экзамену поступающим в аспирантуру лучше всего ориентироваться на лекции, прочитанные преподавателями кафедры по дисциплине «Химия твердого тела». Материал, законспектированный на лекциях, необходимо дополнять сведениями из литературных источников, представленных в "Рабочей программе". По каждой из тем, приведенных в рабочей программе дисциплины «Химия твердого тела», следует сначала прочитать рекомендованную литературу и, при необходимости, составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме для освоения последующих разделов курса.

Для расширения знаний по дисциплине рекомендуется использовать Интернет-ресурсы: проводить поиск в различных системах, таких как www.rambler.ru, www.yandex.ru, www.google.ru, www.yahoo.ru и использовать материалы сайтов и обучающих программ, рекомендованных преподавателем на лекционных занятиях.

Например, рекомендуется использование следующих сайтов:

1. Библиотека Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) университета - <http://bibl.lti-gti.ru>
2. Российская государственная библиотека - www.rsl.ru
3. Российская национальная библиотека - www.nlr.ru
4. Библиотека Академии наук - www.rasl.ru
5. Библиотека по естественным наукам РАН - www.benran.ru
6. Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ) - www.viniti.ru
7. Государственная публичная научно-техническая библиотека - www.gpntb.ru
8. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU - elibrary.ru
9. Реферативная база данных научных публикаций Web of Science - webofknowledge.com
10. Электронно-библиотечная система "Лань" <http://e.lanbook.com>